

**И. И. Габ, Б. Д. Костюк, Т. В. Стецюк, Д. И. Куркова,
А. В. Шевченко, С. В. Дукаров, А. П. Крышталь***

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ МОРФОЛОГИИ НАНОПЛЕНОК ЗОЛОТА, НАНЕСЕННЫХ НА ОКСИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПРИ ОТЖИГЕ

Исследованы изменения морфологии, которые происходят в золотых нанопленках толщиной 200 нм, нанесенных на оксидные материалы, в результате отжига их в вакууме при температурах 800—1100 °С. Установлено, что при данной толщине фрагментация пленок протекает достаточно интенсивно при 900 °С, а при нагреве до 1000 °С пленка распадается на отдельные капли и дальнейший нагрев до 1100 °С существенных изменений в морфологию пленки не вносит. Обнаружено различие в морфологии пленок, отожженных в вакууме и на воздухе. В последнем случае процесс распада пленки происходит медленнее и при более высоких температурах.

***Ключевые слова:** морфология, нанопленки, фрагментация, отжиг, оксидные материалы.*

Введение

При соединении неметаллических материалов, в частности керамики, монокристаллов, графита и т. п., между собой и с металлами посредством пайки или сварки давлением часто применяют металлизацию неметаллических поверхностей разными способами, в том числе нанесением на эти поверхности нанопленок различных металлов, в частности благородных [1—4]. Используют в технике и золото как в качестве составляющей различных припоев на его основе, так и в виде припоя в чистом виде [5, 6], а также в качестве тонких покрытий на керамических изделиях в различных электронных приборах, радиоустройствах и деталях, лазерной технике и т. п. [7]. В процессе дегазации и работы таких приборов и устройств, в особенности при соединении золоченых деталей пайкой или сваркой, происходит значительный нагрев их. Поэтому исследование изменений, которые наблюдаются в золотых нанопленках толщиной 200 нм при их нагреве, представляет и познавательный и практический интерес.

Данная работа посвящена исследованию морфологии и коагуляционных процессов при нагреве в золотых нанопленках, нанесенных на оксидные материалы.

* И. И. Габ – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, г. Киев; Б. Д. Костюк – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, там же; Т. В. Стецюк – научный сотрудник, там же; Д. И. Куркова – научный сотрудник, там же; А. В. Шевченко – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, там же; С. В. Дукаров – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, Харьковский национальный университет им. В. И. Каразина; А. П. Крышталь – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, там же.

© И. И. Габ, Б. Д. Костюк, Т. В. Стецюк, Д. И. Куркова, А. В. Шевченко, С. В. Дукаров, А. П. Крышталь, 2009

Материалы и методика эксперимента

Для нанесения золотых пленок изготовлены образцы размерами 12х12х4 мм из высокоплотной высокоглиноземистой керамики и керамики на основе ZrO_2 . При нанесении металлических покрытий на неметаллическую поверхность большую роль играет чистота обработки последней. Обычно при исследовании явлений смачивания и межфазных процессов твердые поверхности материалов обрабатывают до величины шероховатости в пределах 0,01—0,02 мкм. При выполнении настоящих исследований шероховатость поверхности неметаллических образцов составляла 3—5 нм. Большое внимание было уделено чистоте поверхности неметаллических образцов. После полировки их тщательно обезжиривали органическими растворителями, затем оксидные образцы подвергали прокаливанию на воздухе при температурах 1100—1150 °С в течение 1—1,5 ч, после чего их отжигали в вакууме $(1—2) \cdot 10^{-3}$ Па при температурах 1150—1200 °С в течение 1 ч. На очищенные таким образом поверхности наносили золотые нанопленки толщиной 200 нм в электронно-лучевой установке ЭЛУ-250.

Толщину покрытий контролировали посредством специального кварцевого датчика, помещенного непосредственно в вакуумную камеру электронно-лучевой установки, эпизодически проверяя показания датчика профилометром Micron-alpha.

Для изучения морфологии нанесенных золотых пленок использовали метод электронной сканирующей микроскопии. Полученные пленки отжигали при температурах до 1100 °С в вакуумной печи, а также на воздухе в муфельной печи. Изменение морфологии золотой пленки в результате отжига определяли с помощью электронных сканирующих микроскопов Jeol J-840 и JSM-6490 LV фирмы “TOKYO BOEKI CIS LTD” при увеличениях до 3000 раз.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Исходные золотые пленки (рис. 1) на всех исследуемых материалах имели одинаковый вид и были сплошными без существенных дефектов в виде трещин, царапин, отрывов и т. п.

При отжиге золотых пленок в вакууме $(2—3) \cdot 10^{-3}$ Па в течение 10 мин (температура 800 °С) нарушений их целостности еще не наблюдается. При дальнейшем нагреве до 900 °С в течение 10 мин уже происходит фрагментация пленок (рис. 2, а). При нагреве до 1000 °С эти пленки коагулируют на отдельные капли разных размеров при 10-минутной выдержке (рис. 2, б) и дальнейшее увеличение времени отжига вплоть до 1 ч практически мало меняет морфологию пленки, которая выглядит в основном идентично для пленок, находящихся на алюмооксидной керамике и керамике на основе ZrO_2 (рис. 2, в).

Пленка, находящаяся на оксидноциркониевой керамике, распадается на большее число несколько менее крупных капель по сравнению с таковой на алюмооксидной керамике. Объяснения этому факту в пределах проведенных исследований, являющихся предварительной стадией для

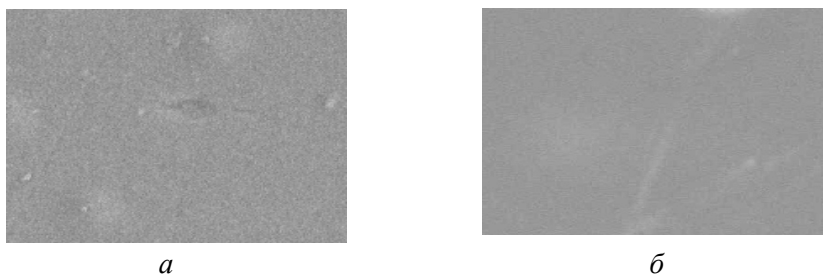


Рис. 1. Морфология исходной пленки золота толщиной 200 нм на керамиках на основах Al_2O_3 (а) и ZrO_2 (б), $\times 3000$

Fig. 1. Morphology gold film 200 nm thickness onto alumina ceramics (a) and ZrO_2 based (b), $\times 3000$

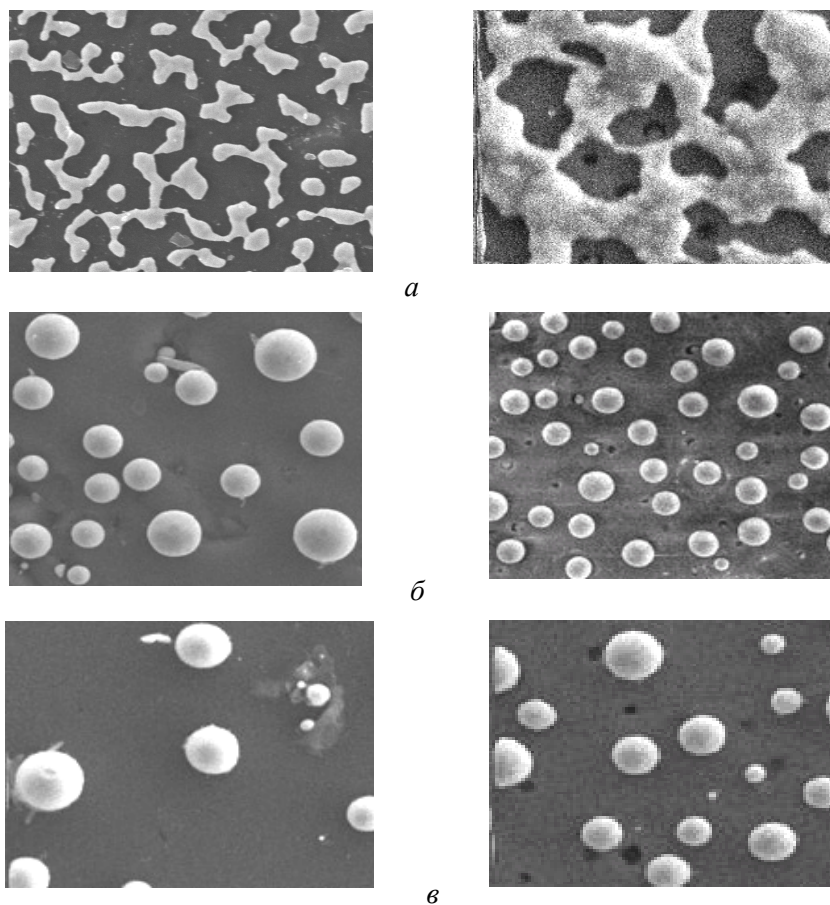


Рис. 2. Изменение морфологии ($\times 3000$) пленки золота толщиной 200 нм на оксидах Al_2O_3 (слева) и ZrO_2 (справа), отожженной в вакууме: а — $T = 900\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 10\text{ мин}$; б — $T = 1000\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 10\text{ мин}$; в — $T = 1000\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 1\text{ ч}$

Fig. 2. The change of morphology ($\times 3000$) gold film thickness of 200 nm oxides Al_2O_3 (left) and ZrO_2 (right), annealed in vacuum: а — $T = 900\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 10\text{ min}$; б — $T = 1000\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 10\text{ min}$; в — $T = 1000\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 1\text{ h}$

дальнейшего более углубленного изучения процессов, происходящих в золотых нанопленках при отжиге, пока не найдено.

Поскольку при длительном времени отжига имеет место лишь некоторое перераспределение размеров капель и, вероятно, основные изменения морфологии пленок происходят в первые минуты отжига, в дальнейшем нами ограничено время отжига десятью минутами. Степень смачивания золотыми каплями (“твердое” смачивание) поверхностей оксидных керамик в результате их отжига при 1000 °С, то есть ниже температуры плавления золота, можно рассчитать по микрофотографиям, выполненным под углом к поверхности керамики (рис. 3).

Рассчитанный таким образом краевой угол “твердого” смачивания каплями золота керамических поверхностей составляет 147° для подложки из керамики на основе ZrO_2 и 140° для подложки из алюмооксидной керамики. При дальнейшем отжиге золотых капель на обеих керамиках до 1100 °С, то есть выше температуры плавления золота, в вакууме в течение 10 мин число капель уменьшилось, но они стали большими, что особенно хорошо видно на фотографии золотых капель, находящихся на поверхности керамики на основе ZrO_2 , сделанной под углом 60° (рис. 4). При этом смачиваемость золотом поверхности керамики несколько улучшается. Так, например, расчетный краевой угол смачивания золотом керамики на основе ZrO_2 в данном случае составляет 127°, что согласуется с литературными данными, полученными на макрокаплях в той же системе [8].

При отжиге на воздухе золотых нанопленок толщиной 200 нм, нанесенных на те же материалы, интенсивность коагуляционных процес-

Рис. 3. Морфология пленки золота толщиной 200 нм на керамике на основе Al_2O_3 , отожженной в вакууме при 1000 °С в течение 3 ч. Фотография под углом 68°, $\times 3000$

Fig. 3. Morphology gold film 200 nm thickness onto alumina ceramics which was annealed at 1000 °С in vacuum during 3 h. The photography made under angle 68°, $\times 3000$

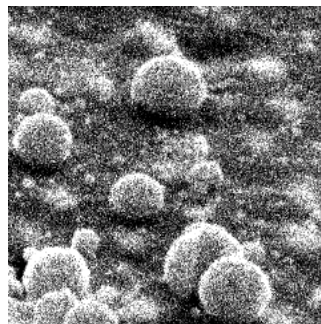
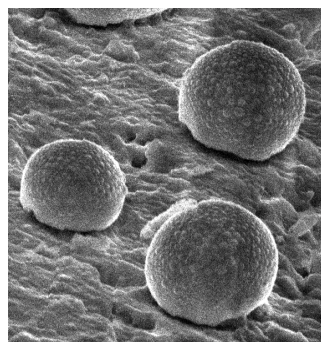


Рис. 4. Морфология пленки золота толщиной 200 нм на керамике на основе ZrO_2 , отожженной в вакууме при 1100 °С в течение 10 мин. Фотография под углом 60°, $\times 3000$

Fig. 4. Morphology gold film 200 nm thickness onto ceramics ZrO_2 based which was annealed at 1100 °С in vacuum during 10 min. The photography made under angle 60°, $\times 3000$



сов в пленках несколько отличается от таковых, происходящих в вакууме. При отжиге на воздухе золотых нанопленок, нанесенных на алюмооксидную керамику и керамику на основе ZrO_2 , коагуляционные процессы в пленках протекают менее интенсивно, чем при отжиге в вакууме. Если при отжиге в вакууме при $1000\text{ }^{\circ}C$ данные пленки коагулируют довольно интенсивно и при часовой выдержке полностью превращаются в отдельные округлые капли (рис. 2, в), то при этих же условиях на воздухе капли пленки еще не успевают приобрести округлую, а имеют неправильную форму (рис. 5).

В результате нагрева до $1100\text{ }^{\circ}C$ на воздухе золотые пленки на обоих оксидных материалах интенсивно коагулируют с образованием крупных круглых капель (рис. 6), то есть приобретают такой же вид, как и при отжиге в вакууме при $1000\text{ }^{\circ}C$ (рис. 2, б).

Увеличение времени отжига золотой пленки на алюмооксидной керамике существенно не меняет общего вида скоагулировавшей пленки, хотя при этом капли золота несколько укрупняются (рис. 3).

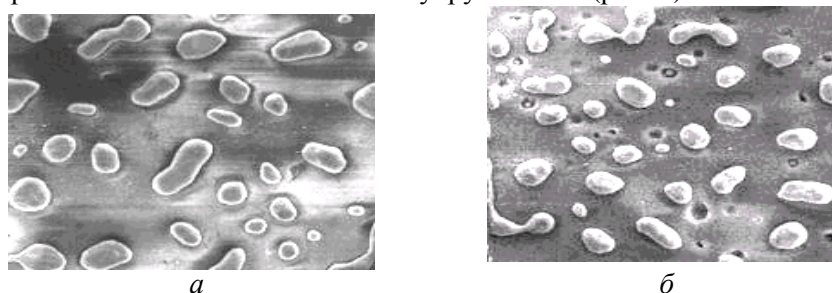


Рис. 5. Морфология (х3000) пленки золота толщиной 200 нм, отожженной при $1000\text{ }^{\circ}C$ в течение 1 ч на воздухе: *а* — керамика на основе Al_2O_3 ; *б* — керамика на основе ZrO_2

Fig. 5. Morphology (x3000) gold film 200 nm thickness which was annealed at $1000\text{ }^{\circ}C$ in air during 1 h: *a* — onto alumina ceramics; *b* — onto ZrO_2 ceramics

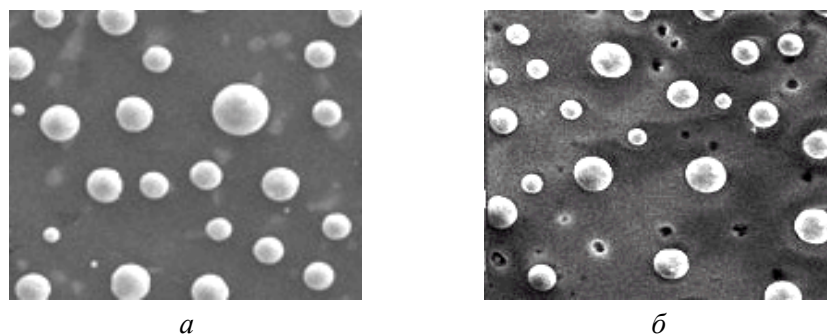


Рис. 6. Морфология (х3000) пленки золота толщиной 200 нм, отожженной при $1100\text{ }^{\circ}C$ в течение 10 мин на воздухе: *а* — подложка из керамики на основе Al_2O_3 ; *б* — подложка из керамики на основе ZrO_2

Fig. 6. Morphology (x3000) gold film 200 nm thickness which was annealed at $1100\text{ }^{\circ}C$ in air during 10 min: *a* — onto alumina ceramics; *b* — onto ZrO_2 ceramics

Выводы

В результате данных исследований, которые являются начальной стадией более углубленного изучения процессов, происходящих в золотых нанопленках при их отжиге, показано изменение морфологии и коагуляционных процессов, протекающих при отжиге в золотых нанопленках толщиной 200 нм на оксидной керамике, в зависимости от температуры и времени отжига. Установлено, что при отжиге исследованных систем оксид—золотая пленка на воздухе эти процессы проходят менее интенсивно и при более высокой температуре по сравнению с отжигом в вакууме. Очевидно, это можно объяснить влиянием на процесс коагуляции кислорода воздуха и атмосферного давления, а также более интенсивного массопереноса и испарения золота в вакууме.

Доказано, что изменение при отжиге морфологии золотых нанопленок толщиной 200 нм, нанесенных на алюмооксидную и оксидноциркониевую керамики, происходит по той же схеме, которая наблюдалась нами при отжиге других металлических нанопленок. То есть сначала имеет место фрагментация пленки, затем распад ее на мелкие капли с последующим их укрупнением за счет массопереноса при увеличении температуры отжига. При этом материал подложки существенно не влияет на общий характер протекания процессов фрагментации и коагуляции золотых нанопленок.

Для более детального изучения фрагментации и коагуляции золотых нанопленок при отжиге, кинетики этих процессов и их объяснения необходимы дальнейшие исследования.

Авторы выражают искреннюю благодарность инженеру фирмы “TOKYO BOEKI CIS LTD” В. А. Тинькову за высококачественные снимки нанопленок, выполненные на сканирующем микроскопе JSM-6490 LV этой фирмы.

РЕЗЮМЕ. Досліджено зміни морфології, що відбуваються в золотих наноплівках товщиною 200 нм, які нанесені на поверхні оксидних матеріалів та відпалені у вакуумі при температурах 800—1100 °С. Встановлено, що при даній товщині фрагментація плівок досить інтенсивно відбувається вже при 900 °С, а при нагріванні до 1000 °С плівка розпадається на окремі краплі і подальше нагрівання до 1100 °С суттєвих змін у морфологію плівки не вносить. Виявлена різниця в морфології плівок, які відпалені у вакуумі та на повітрі. В останньому випадку процес розпаду плівки відбувається повільніше та при більш високих температурах.

Ключові слова: морфологія, наноплівки, фрагментація, відпал, оксидні матеріали.

1. Найдич Ю. В., Габ И. И., Костюк Б. Д. и др. Влияние толщины металлических нанопленок, нанесенных на оксидные и карбидные материалы для последующей их сварки и пайки, на структурные и капиллярные свойства пленок и на прочность сварных и паяных

- соединений // Адгезия расплавов и пайка материалов. — 2005. — № 38. — С. 69—81.
2. Найдич Ю. В., Габ И. И., Костюк Б. Д. и др. Исследование структурных и капиллярных характеристик металлических нанопленок, нанесенных на оксидные материалы для их пайки и сварки // Наноструктурное материаловедение. — 2006. — № 1. — С. 31—40.
 3. Габ И. И., Костюк Б. Д., Стецюк Т. В. и др. Исследование морфологии нанопленок благородных металлов, нанесенных на оксидные и углеродные материалы // Адгезия расплавов и пайка материалов. — 2007. — № 40. — С. 46—54.
 4. Найдич Ю. В., Габ И. И., Костюк Б. Д. и др. Морфология и коагуляция при отжиге золотых нанопленок, нанесенных на алмаз и стекло-углерод // Там же. — 2008. — № 41. — С. 15—20.
 5. Хряпин В. Е. Справочник паяльщика. — М.: Машиностроение, 1981. — 348 с.
 6. Лоцманов С. Н. Справочник по пайке. — М.: Машиностроение, 1975. — 407 с.
 7. Лунин Б. С. Неупругие процессы в тонких пленках золота и меди, нанесенных на кварцевое стекло // Вестник Московского университета. Сер. 2. Химия. — 2005. — **46**, № 4. — С. 220—226.
 8. Grigorenko N. F., Stegny A. I., Kasich-Pilipenko I. E. et al. Wetting studies of oxide ceramics by platinum-group metals using light-radiation heating technique // Proc. of the First Internat. conf. — Bratislava (Slovakia), 1994. — P. 123—127.

Поступила 14.09.09

**Gab I. I., Kostyuk B. D., Kurkova D. I., Stetsyuk T. V., Zhevchenko A. V.,
Dukarov S. V., Kryshtal A. P.**

Research of gold nanofilms deposited onto oxide materials morphology changes during annealing

Changes of morphology gold nanofilms 200 nm thickness which sputtered onto oxide materials as a result annealing of them in vacuum at temperatures 800—1100 °C are investigated. It is established that fragmentation films of given thickness is proceeds enough intensively at 900 °C, and after heating of them up to 1000 °C the films break up to separate drops and the further heating these films up to 1100 °C essential changes in morphology of them are not observed. Distinction in morphology films which were annealed as in vacuum and as in air is revealed. In the latter case process of film disintegration occurs more slowly and at higher temperatures comparison with annealing in vacuum.

Keywords: *morphology, nanofilms, fragmentation, annealing, oxide materials.*